

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-286643**

(43)Date of publication of application : **19.10.1999**

(51)Int.Cl.

C09D 13/00

(21)Application number : **10-090312** (71)Applicant : **MITSUBISHI PENCIL CO LTD**

**MIZUSHIMA GOUKIN
TETSU KK**

(22)Date of filing : **02.04.1998** (72)Inventor : **KANBA NOBORU
KOSHIDA TAKAHISA
FUJIWARA YOSHITAKA**

(54) FIRED COLOR PENCIL LEAD AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fired color pencil lead possessing smoothness in writing and excellent mechanical strengths such as bending strength, tensile strength, and impact strength and giving a drawn line having sufficient color and density.

SOLUTION: There is provided a fired color pencil lead comprising a white porous core prepared by bringing a black fired core prepared by kneading and extruding a composition containing at least a graphite or boron nitride extender and a shaping agent and firing the extrudate at a high temperature into contact with a mixture of an oxygen-containing boron vapor with a nitrogen-containing gas, and heating the core in contact with the mixture to a temperature of 1,400-2,200°C to replace the carbon in the black fired core by boron nitride and an ink filled into the pores of the porous core.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-286643

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 13/00

C 0 9 D 13/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-90312

(22)出願日 平成10年(1998) 4 月 2 日

(71)出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井 5 丁目23番37号

(71)出願人 000193494

水島合金鉄株式会社

岡山県倉敷市水島川崎通 1 丁目 1 番地

(72)発明者 神庭 昇

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社研究開発センター内

(72)発明者 越田 孝久

岡山県倉敷市水島川崎通 1 丁目 1 番地 水
島合金鉄株式会社研究開発室内

(74)代理人 弁理士 神田 正義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 焼成色鉛筆芯及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 滑らかな書き味と、曲げ強度、引張強度、衝撃強度等の機械的強度に優れると共に、十分な発色性、描線濃度を備えた焼成色鉛筆芯及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の焼成色鉛筆芯は、少なくとも黒鉛若しくは窒化硼素の体質材と賦形材とを含む配合組成物を混練、押出成形、高温焼成してなる黒色の焼成芯体を、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスに接触させ、該混合ガスの接触下で1400～2200℃の温度に加熱し、前記黒色の焼成芯体中の炭素を窒化硼素に置換させた白色の多孔質芯体と、該多孔質芯体の気孔内に充填されたインキとよりなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも黒鉛若しくは窒化硼素の体質材と賦形材とを含む配合組成物を混練、押出成形、高温焼成してなる黒色の焼成芯体を、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスに接触させ、該混合ガスの接触下で1400～2200℃の温度に加熱し、前記黒色の焼成芯体中の炭素を窒化硼素に置換させた白色の多孔質芯体と、該多孔質芯体の気孔内に充填されたインキとよりなることを特徴とする焼成色鉛筆芯。

【請求項2】 少なくとも黒鉛若しくは窒化硼素の体質材と賦形材とを含む配合組成物を混練、押出成形、高温焼成してなる黒色の焼成芯体を、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスに接触させ、該混合ガスの接触下で1400～2200℃の温度に加熱し、前記黒色の焼成芯体中の炭素を窒化硼素に置換させた白色の多孔質芯体を作製し、該多孔質芯体の気孔内にインキを充填させてなることを特徴とする焼成色鉛筆芯の製造方法。

【請求項3】 前記体質材の一部又は全量に焼結性の窒化硼素を用いた請求項2記載の焼成色鉛筆芯の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、滑らかな書き味と機械的強度、すなわち、曲げ強度、引張強度、衝撃強度等に優れると共に、十分な発色性、描線濃度を備えた焼成色鉛筆芯及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の焼成色鉛筆芯は、結合材として一種及び／又は二種以上の粘土等が用いられ、これに窒化硼素等の体質材、更に必要に応じて耐熱性の顔料、反応促進材を添加、配合した配合組成物を混練し、この混練物を押出成形した後、熱処理を経て多孔質焼成芯体とし、この芯体の気孔中に染料および顔料から成るインキ等を充填させて製造していた。この時、色鉛筆芯の重要特性としては、機械的強度が強く、発色性が良く、筆記描線の濃度が濃いものが要求されている。

【0003】しかしながら、従来の焼成色鉛筆芯は、機械的強度が充分でなく、濃度および発色性においても充分なものが得られていない。また、インキを充填させて発色させるためには、用いる配合材の条件は白色もしくは淡色でなければならない。そこで、上記の要求を達成するためには、必須条件として十分な機械的強度を保持しつつ、気孔率の高い、白色の多孔質芯体を容易に得る必要がある。

【0004】最近において、上記各々の条件に沿う白色の多孔質芯体を得る技術が開発されているが、上記各々の条件を未だ充分満足できる白色の多孔質芯体を得られていないのが現状である。例えば、特公昭64-7113号公報には、少なくとも硼素と窒素からなる化合物を骨格とした多孔質焼結体と、その多孔質焼結体の気孔中

に充填されているインキとから構成されている色鉛筆芯、並びに、少なくとも硼素化合物あるいは窒素化合物と硼素を含有する組成物を押出成形し、窒素あるいは窒素と水素を含有する気体と高温で反応させて、少なくとも硼素と窒素からなる化合物を骨格とした多孔質焼結体を作製し、次にこの多孔質焼結体の気孔中にインキを充填することを特徴とする色鉛筆芯の製造方法が開示されている。

【0005】しかしながら、この色鉛筆芯及びその製造方法は、硼素を含んだ細線鉛芯状素材（例えば、 B_2O_3 ）を少なくとも窒素あるいは窒素と水素からなる雰囲気中において、高温で熱処理を施し硼素と窒素とを反応させることにより（例えば、 $B_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2BN + 3H_2O$ ）、直接強固に焼結させた窒化硼素に変化させ、この反応生成した窒化硼素（BN）を細線鉛芯状素材の全体に亘って生ぜしめるものであり、粘土、樹脂等の焼結性結合材を不要としたものであるが、上記窒素あるいは窒素と水素からなる雰囲気中での熱処理による直接の窒化硼素の形成は、未だ焼結性が十分ではなく、また、十分な曲げ強度、引張強度及び衝撃強度、並びに、十分な発色性、描線濃度を備えたものではないという課題があり、また、本発明とは、その構成、作用等が相違し、技術思想が異なるものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術の課題、特に、上記従来の多孔質芯体として最終的に窒化硼素を用いる場合の課題等を解決することであり、格段に優れた機械的強度及び優れた発色性、滑らかな書き味を有する焼成色鉛筆芯及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、少なくとも体質材と賦形材とを含む配合組成物を成形処理等した黒色の焼成芯体を特定の混合ガスの接触（雰囲気）下で特定温度範囲となる高温で接触させることにより、黒色の焼成芯体中の炭素を窒化硼素に置換することにより、白色多孔質芯体を得ることを見だし、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明の焼成色鉛筆芯は、少なくとも黒鉛若しくは窒化硼素の体質材と賦形材とを含む配合組成物を混練、押出成形、高温焼成してなる黒色の焼成芯体を、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスに接触させ、該混合ガスの接触下で1400～2200℃の温度に加熱し、前記黒色の焼成芯体中の炭素を窒化硼素に置換させた白色の多孔質芯体と、該多孔質芯体の気孔内に充填されたインキとよりなることを特徴とする。また、本発明の焼成色鉛筆芯の製造方法は、少なくとも黒鉛若しくは窒化硼素の体質材と賦形材とを含む配合組成物を混練、押出成形、高温焼成してなる黒色の焼成芯体を、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混

合ガスに接触させ、該混合ガスの接触下で1400～2200℃の温度に加熱し、前記黒色の焼成芯体中の炭素を窒化硼素に置換させた白色の多孔質芯体を作製し、該多孔質芯体の気孔内にインキを充填させてなることを特徴とする。前記製造方法において、体質材の一部又は全量に焼結性の窒化硼素を用いることが好ましい。なお、本発明で規定する「焼結性の窒化硼素」とは、高温（1400℃以上）で焼結する窒化硼素をいい、具体的には、粒成長を抑えた低結晶性の窒化硼素で、粒子同士の結合力の優れた平均粒子径が0.1～0.5μm程度の窒化硼素粉末をいうものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。本発明の焼成色鉛筆芯は、少なくとも黒鉛若しくは窒化硼素の体質材と賦形材とを含む配合組成物を混練、押出成形、高温焼成してなる黒色の焼成芯体を、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスに接触させ、該混合ガスの接触下で1400～2200℃の温度に加熱し、前記黒色の焼成芯体中の炭素を窒化硼素に置換させた白色の多孔質芯体と、該多孔質芯体の気孔内に充填されたインキとよりなることを特徴とするものである。また、本発明の焼成色鉛筆芯の製造は、上述の黒色の焼成芯体中の炭素を窒化硼素に置換させた白色の多孔質芯体を作製し、次いで、該多孔質芯体の気孔内にインキを充填することにより行われるものである。

【0009】本発明において、まず黒色の焼成芯体の製造には、少なくとも体質材と賦形材とを含む配合組成物を原料とする。体質材としては、例えば、従来焼成芯に用いられている黒鉛、窒化硼素等が使用でき、また、焼結性（焼結型）の窒化硼素は高温で焼結するものであれば、特に限定されるものでなく使用可能である。具体的には、立方晶窒化硼素、六方晶窒化硼素等が使用可能で、当然、これらの黒鉛、窒化硼素、焼結型の窒化硼素等の混合物も使用可能である。体質材の一部又は全量に焼結性の窒化硼素を使用することにより、滑らかな書き味を損なうことなく、更に曲げ強度等の機械的強度に優れた焼成色鉛筆芯が得られることとなる。

【0010】賦形材としては、有機質の賦形材が挙げられ、例えば、塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコールなどの熱可塑性樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、リグニン、セルロース、トラガントガムなどの天然高分子物質、石油アスファルト、コールタールピッチ、ナフサ分解ピッチ、合成樹脂の乾留ピッチなどのピッチ類等いずれも使用可能で、当然これら数種類の混合物も使用できる。

【0011】更に、高せん断力を加えて行う混練時の特性向上及び押出成形の特性向上の目的で、水（精製水）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、リン酸トリクレジル（TCP）、ア

ジピン酸ジオクチル（DOA）、プロピレンカーボナート、アルコール類、ケトン類、エステル類など有機質の賦形材の可塑剤又は溶剤の一種又は二種以上を、必要に応じて配合しても良い。

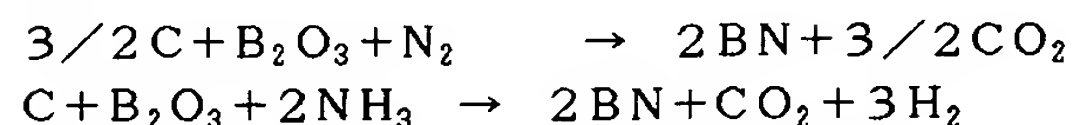
【0012】これらの配合組成物をヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等で十分混練した後、押出成形機により細線状等に押出成形し、次いで、窒素雰囲気中又はアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中等の非酸化性雰囲気中で焼成することにより、体質材は均一に分散し、充分に高配向し、有機質の賦形材が炭化され炭素をバインダーとする黒色の焼成芯体を得られる。

【0013】本発明の重要なポイントは、通常、上記方法で得られる焼成芯体は、バインダー炭素のために、たとえ白色の体質材を使用しても黒色の芯体になってしまうものであるが、黒鉛あるいはバインダー炭素を酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスの接触下（雰囲気中）で加熱処理して、窒化硼素に置換することによって白色の多孔質芯体を得ることができ、該白色多孔質芯体の気孔内にインキを充填して着色することにより焼成色鉛筆芯体を得ることができるものである。本発明の基本的な反応は、黒鉛あるいはバインダー炭素（C）による B_2O_2 、 B_2O_3 等の酸素含有硼素蒸気の還元反応と、雰囲気中の窒素により窒化硼素を生じさせる反応である。この反応は、黒鉛あるいはバインダー炭素の表面で生じるため、黒鉛あるいはバインダー炭素の層が窒化硼素の層に置換されながら進行する。このようにして、使用した炭素質焼成芯の形状と同一形状の窒化硼素質の芯の製造が可能となる。

【0014】本発明において、硼素源としての酸素含有硼素蒸気は、例えば、 B_2O_2 、 B_2O_3 等の酸化硼素、 $B_xN_yO_z$ （x, y, zは、任意の正の整数である、以下同様）構造の硼素化合物、 H_3BO_3 、 $HB O_2$ 、 $H_2B_4O_7$ などの $H_xB_yO_z$ 構造の硼酸、これらの硼酸と炭素の混合物などを加熱することにより容易に得ることができる。また、窒素含有ガスは、最も安価な N_2 ガス、あるいは NH_3 ガス、高温で N_2 と炭素材料との反応で生成するシアンガス等が利用できる。なお、本発明で規定する「酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガス」とは、酸素含有硼素蒸気と窒素含有ガスとの混合ガスをいい、上記黒色の焼成芯体における黒鉛あるいはバインダー炭素（C）を窒化硼素に置換するための混合ガスであれば、その混合割合は特に限定されるものではない。

【0015】本発明において、上記混合ガスの接触下（雰囲気中）での反応温度は、高温ほど反応が進行しやすく、少なくとも、1400℃以上、1400～2200℃の範囲で行う必要がある。反応温度が1400℃未満であると、反応の進行が遅くなると共に、白色の多孔質芯体を得ることができず、また、2200℃を越えて高くなると、窒化硼素と炭素の反応により B_4C を生成あるいは窒化硼素の昇華などを生じ、形状、色目、書き

味等を損ねてしまうので、好ましくない。窒化硼素が生成する反応機構は、 B_2O_3 の還元反応で、次の反応式による。



【0016】本発明において、焼成色鉛筆芯は、上記で得られた白色多孔質芯体の気孔内にインキを充填させることにより得られる。白色多孔質芯体の気孔内にインキを充填させるインキとしては、従来公知の色鉛筆芯用のものであればいずれも使用することができる。例えば、染料、顔料等の着色剤を、動植物油、合成油、アルコール類、炭化水素油、水等に溶解、分散させ、あるいは必要に応じて樹脂、界面活性剤等をさらに添加し製造された一般的に用いられている印刷用インキ、スタンプインキ、ボールペンインキ、水性筆記用インキ等が用いられる。

【0017】また、白色多孔質芯体の気孔内にインキを充填させる方法としては、白色多孔質芯体をインキ中に浸漬し、加熱、減圧、加圧等の条件下で気孔内に充填させることにより行うことができる。さらに、上記浸漬操

(実施例1)

窒化硼素(平均粒子径: 10 μm)	30重量部
焼結性窒化硼素(平均粒子径: 0.1 μm)	20重量部
塩化ビニル樹脂	50重量部
ジオクチルフタレート(DOP)	20重量部
ステアリン酸亜鉛	1重量部

上記配合組成物をヘンシェルミキサーで混合分散し、加圧ニーダー、二本ロールで混練した後、細線状に押出成形し、これから残留する可塑剤を除去すべく空気中で180℃にて10時間熱処理して、しかるのち窒素雰囲気中にて300℃迄は10℃/hr、300℃から1000℃迄は30℃/hrで昇温させて、1000℃にて1時間焼成し、黒色の焼成芯体を得た。この黒色の焼成芯体を、硼酸と共に窒素雰囲気中で徐々に加熱して2000℃にて2時間熱処理し、直径0.57mmの白色の多孔質芯体を得た。次に、赤色インキ中に上記白色多孔質芯体を浸し、70℃で24時間放置した。この染料が充填された焼成芯体表面をアルコールで洗浄し、直径0.57mmの赤色の鉛筆芯を得た。

【0021】(実施例2) 材質材の窒化硼素を天然鱗片状黒鉛に置き換えた他は、全て実施例1と同様にして、

作等を繰り返して行ってもよい。

【0018】本発明の焼成色鉛筆芯及びその製造方法では、白色の多孔質芯体を得るために、材質材に白色の窒化硼素を用いることが可能であることは当然であり、通常の焼成芯に一般的に使用されている黒鉛を用いても、バインダー炭素共々黒鉛も窒化硼素化されるために、白色多孔質芯体に使用可能となる。また、製造方法も窒化硼素化工程の以前の段階までは、既存の鉛筆芯と同様な設備で製造可能であり、これまで積み重ねてきた経験、既知となっている鉛筆芯の高強度化等の技術を十分に継投できる作用をもつ。さらに、焼結性の六方晶窒化硼素を配合することにより、該六方晶窒化硼素の焼結により、滑らかな書き味を損なうことなく、白色多孔質芯体の強度をより引き上げることが可能となる。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例により、更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものでない。

【0020】

直径0.57mmの赤色の鉛筆芯を得た。

【0022】(比較例1) 実施例1の窒化硼素化処理の温度を2000℃から1200℃とした他はすべて、実施例1と同様にした。

【0023】(比較例2) 実施例1の窒化硼素化処理の温度を2000℃から2300℃とした他はすべて、実施例1と同様にした。

【0024】上記実施例1～2及び比較例1～2の赤色の色鉛筆芯を使用して、JIS-S-6005-1989に準拠して曲げ強度(MPa)を測定すると共に、書き味及び描線の発色性について評価した。これらの結果を下記表1に示す。なお、書き味、描線発色性の評価は、熟練者による官能試験により行った。

【0025】

【表1】

	曲げ強度 [MPa]	書き味	描線の発色
実施例 1	250	良好(滑らか)	鮮明な色
実施例 2	240	良好(滑らか)	鮮明な色
比較例 1	180	良好(滑らか)	黒色
比較例 2	80	脆い	黒灰色

【0026】(表1の考察) 上記表1から明らかなように、本発明となる実施例1～2の焼成色鉛筆芯は、曲げ強度は一般の焼成色鉛筆芯と遜色なく高く、書き味も良好で、鮮明な発色性を持つことが判明した。また、適正な反応温度範囲外での比較例1(1200℃)は、バインダー炭素が窒化硼素化されず、目的の白色多孔質芯体は得られずに黒色のままで、さらに窒化硼素の焼結も起こらなかったため、強度も不十分である。比較例2(2400℃)では、反応温度が高すぎたために、炭化硼素

を生成してしまい、目的の白色多孔質芯体どころか、芯体としては劣悪なものとなった。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、従来にない全く新規な方法で、機械的強度に優れた白色多孔質芯体を得ることができ、該白色多孔質芯体の気孔内にインキを充填して着色することにより、きわめて優れた発色性、描線濃度を持ち、容易に折れ難い高強度の焼成色鉛筆芯及びその製造方法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 藤原 義隆
岡山県倉敷市水島川崎通1丁目1番地 水
島合金鉄株式会社研究開発室内